

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-333599**

(43)Date of publication of application : 17.12.1993

G03G 9/09

(71)Applicant : **MITSUI TOATSU CHEM INC**

(72)Inventor: **TAKUMA HIROSUKE**

MATSUZAKI YORIAKI

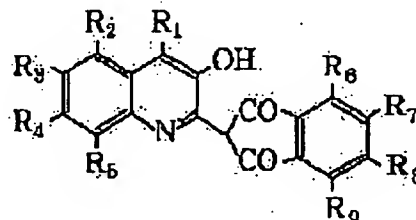
**KOSHIDA HITOSHI**

**(54) DYE AND COMPOSITION FOR YELLOW COLOR TONER**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a compsn. which has excellent melt miscibility and excellent rigidity against light and gives stable density of continuous copy images obtd. by repetition of development, by using a specified dye.

**CONSTITUTION:** A dye for yellow color toner expressed by formula (1) is used. In formula (1), R1-R5 are hydrogen atoms, alkyl groups, cycloalkyl group, alkoxy groups, cyano groups, etc., of 1-8 carbon number, C6-C9 are hydrogen atoms, alkyl groups, cycloalkyl groups, alkoxy groups of 1-6 carbon number, subst'd. or unsubst'd. phenoxy groups, nitro groups, etc. The quinophthalone comp'd. expressed by formula (2) is included in the binder resin and gives excellent negative electrophotographic properties.



compd. of the formula gives bright yellow color and is used in a single or compounded state as the coloring dye for the yellow toner. The add amt. of the dye for yellow color toner is not limited but preferably about 0.1-10wt.% to the binder resin.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-333599

(43) 公開日 平成5年(1993)12月17日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/09

G 0 3 G 9/08

3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平4-138958

(22) 出願日 平成4年(1992)5月29日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 詫摩 啓輔

福岡県大牟田市平原町300番地

(72) 発明者 下河 靖

福岡県大牟田市上白川町2-308

(72) 発明者 松▲崎▼ ▲頼▼明

福岡県大牟田市黄金町2-13

(72) 発明者 合田 勇

兵庫県神戸市兵庫区笠松通7丁目3-30

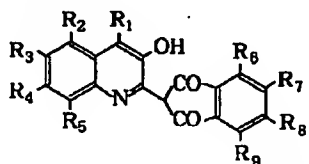
(72) 発明者 越田 均

兵庫県西宮市甲子園口北町12-5-510

(54) 【発明の名称】 イエロー色系カラートナー用色素及び組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 下記一般式



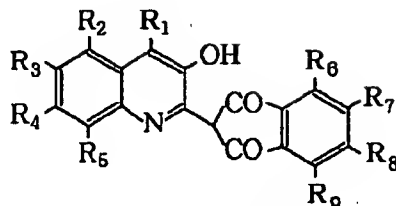
で表されるイエロー色系カラートナー用色素及びこの色素を含有するカラートナー組成物。〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>のアルキル基などを、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>のアルキル基、ニトロ基、アミノ基などを示す。〕

【効果】 優れた熔融混和性を有し、繰返し現象による連続複写で得られる画像濃度が安定しており、耐光性が良好である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1) (化1)

\* 【化1】



(1)

〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>〜C<sub>8</sub>のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、置換あるいは非置換のフェノキシ基、チオアルコキシ基、アルキルスルボニル基、置換あるいは非置換のチオフェノキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、ハロゲン原子、シアノ基を示し、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>〜C<sub>8</sub>のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアルコキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、置換あるいは非置換のフェノキシ基、ニトロ基、アミノ基、置換されてもよいアルキルアミノ基、置換されてもよいアルキルカルボニルアミノ基、置換されてもよいアリールカルボニルアミノ基、置換されてもよいアルキルカルボキシ基、置換されてもよいアリールカルボキシ基、置換されてもよいアリールカルボキシ基、ハロゲン原子を示す。〕で表されるイエロー系カラートナー用色素。

【請求項2】 請求項1記載の一般式(1) (化1)で示される色素を少なくとも一種以上含有すること特徴するイエロー系カラートナー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カラートナー、特に静電荷現像用負荷電性カラートナー用色素及びカラートナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電氣的潜像をカラートナーにより現像して可視画像を形成する方法として、従来静電子印刷法、或いは電子写真法等が著名である。一般には、光導電性物質を利用して種々の手段により光導電性を示す感光体上に電氣的潜像を形成し、次いでその潜像をトナーで現像して可視画像を得るか、または必要に応じて紙等に粉像を転写した後、加熱、加圧あるいは溶剤蒸気等により定着して可視像を得るものである。

【0003】 またカラーの多色像を得るには、原稿を色分解フィルターを用いて露光し、上記工程をイエロー、マゼンタ、シアン等のカラートナーを用いて複数回重ね合わせてカラー画像を作成する。

【0004】 電氣的潜像を現像するためのトナーとしては、従来ポリスチレン等の結着樹脂の中に着色剤を分散させたものを0.1〜50μ程度に粉碎した粒子が用いられている。このカラートナーは、通常ガラスビーズ、鉄粉等のキャリアー物質と混合され電氣的潜像の像に用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 これらのカラートナーは種々の物理的及び化学的特性を要求される。しかしながら、既知のカラートナーの多くは下記に示すようないくつかの欠陥を有している。

【0006】 (1) 温度変化によりカラートナーの摩擦電気特性が悪影響を受ける。

(2) 連続使用のための繰り返し現像によるカラートナー粒子と担体粒子の衝突及びそれらの粒子と感光板の相互劣化によって得られる濃度が変化し、あるいは背景濃度が増大し複写物の品質を低下させる。

(3) 潜像を有する感光板表面へのカラートナーの付着量を増して複写画像の濃度を増大させようとする、通常背景濃度が増大して、所謂カブリ現象を生じる。

(4) 多色重ねをするためにカラートナーは、透明性が大である事が必要だが、透明性が不足している。

(5) 各トナーは、熔融混和性が劣っている。

(6) 原稿を正確に再現するための分光反射特性が不良である。

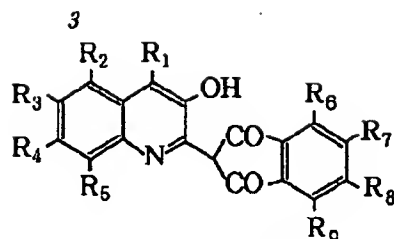
【0007】 既知のカラートナーの多くが、以上の如き欠陥の一つ又はそれ以上有しているため、改良が要望されている。即ち、本発明の課題は、上記欠陥を解決したカラートナー用色素及び組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上述のカラートナーの持つ諸問題を解決するべく鋭意検討を行い、優れた熔融混和性を有し、更に繰り返し現像による連続複写で得られる画像濃度が安定したイエロー色で、耐光堅牢度等の良好な色素を見出し本発明を完成した。即ち、本発明は、下記一般式(1) (化2)

【0009】

【化2】



(1)

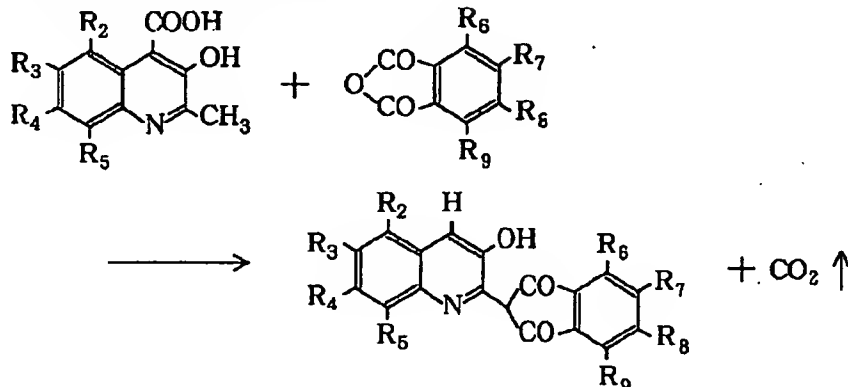
【0010】〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は、水素原子、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、置換あるいは非置換のフェノキシ基、チオアルコキシ基、アルキルスルホニル基、置換あるいは非置換のチオフェノキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、ハロゲン原子、シアノ基を示し、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 及び $R_9$ は、水素原子、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアルコキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、置換あるいは非置換のフェノキシ基、ニトロ基、アミノ基、置換されてもよいアルキルアミノ基、置換されてもよいアルキルカルボニルアミノ基、置換されてもよいアリールカルボニルアミノ基、置換されてもよいアリールカルボキシ基、置換されてもよいアリールカルボキシ基、ハロゲン原子を示す。〕で表されるキノフタロン系カラートナー色素及びそれを含有するイエロー系カラートナー組成物を提供するものである。

【0011】本発明の一般式(1)(化2)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は具体的には、それぞれ同一または独立に、水素原子、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $iso$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $iso$ -ブチル、 $sec$ -ブチル、 $tert$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、 $n$ -ヘキシル、 $n$ -ヘプチル、 $n$ -オクチル等の炭素数が1~8のアルキル基、シクロペンチル、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、メトキシ、エトキシ、 $n$ -プロポキシ、 $iso$ -プロポキシ、 $n$ -ブトキシ、 $iso$ -ブトキシ、 $tert$ -ブトキシ等のアルコキシ基、メトキシエトキシ、エトキシメトキシ、メトキシプロポキシ、エトキシプロポキシ等のアルコキシアルコキシ基、フェノキシ、 $o$ -メチルフェノキシ、 $m$ -メチルフェノキシ、 $p$ -メチルフェノキシ等の置換あるいは非置換のフェノキシ基、メチルチオ、エチルチオ、 $n$ -プロピルチオ、 $iso$ -プロピルチオ、 $n$ -ブチルチオ、 $iso$ -ブチルチオ等のチオアルコキシ基、メチルスルホニル、エチルスルホニル、 $n$ -プロピルスルホニル、 $iso$ -プロピルスルホニル、 $n$ -ブチルスルホニル等のアルキルスルホニル基、フェニルチオ、 $o$ -メチルフェニルチオ、 $m$ -メチルフェニルチオ、 $p$ -メチルフェニルチオ等の置換あるいは非置換のチオフェノキシ基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、 $n$ -プロポ

キシカルボニル、 $iso$ -プロポキシカルボニル、 $n$ -ブトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基、メチルアミノカルボニル、エチルアミノカルボニル、 $n$ -プロピルアミノカルボニル、 $iso$ -プロピルアミノカルボニル、 $n$ -ブチルアミノカルボニル、ジメチルアミノカルボニル、ジエチルアミノカルボニル、ジ- $n$ -プロピルアミノカルボニル、ジ- $iso$ -プロピルアミノカルボニル、ジ- $n$ -ブチルアミノカルボニル等のアルキルアミノカルボニル基、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、あるいはシアノ基が挙げられる。

【0012】また、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 及び $R_9$ はそれぞれ同一または独立に、水素原子、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $iso$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $iso$ -ブチル、 $sec$ -ブチル、 $tert$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、 $n$ -ヘキシル、 $n$ -ヘプチル、 $n$ -オクチル等の炭素数が1~8のアルキル基、シクロペンチル、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、メトキシ、エトキシ、 $n$ -プロポキシ、 $iso$ -プロポキシ、 $n$ -ブトキシ、 $iso$ -ブトキシ、 $sec$ -ブトキシ、 $tert$ -ブトキシ、 $n$ -ペンチルオキシ、 $n$ -ヘキシルオキシ、 $n$ -ヘプチルオキシ、 $n$ -オクチルオキシ、2, 4-ジメチルペンチル-3-オキシ等のアルコキシ基、メトキシエトキシ、エトキシエトキシ、 $n$ -プロポキシエトキシ、エトキシプロポキシ等のアルコキシアルコキシ基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、 $n$ -プロポキシカルボニル、 $iso$ -プロポキシカルボニル、 $n$ -ブトキシカルボニル、 $iso$ -ブトキシカルボニル、 $n$ -オクチルオキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基、メトキシカルボニルメトキシカルボニル、エトキシカルボニルメトキシカルボニル、 $n$ -プロポキシカルボニルメトキシカルボニル、 $iso$ -プロポキシカルボニルメトキシカルボニル、 $n$ -ブトキシカルボニルメトキシカルボニル等のアルコキシカルボニルアルコキシカルボニル基、メチルアミノカルボニル、エチルアミノカルボニル、 $n$ -プロピルアミノカルボニル、 $n$ -ブチルアミノカルボニル、 $n$ -ペンチルアミノカルボニル、 $n$ -ヘキシルアミノカルボニル、 $n$ -ヘプチルアミノカルボニル、 $n$ -オクチルアミノカルボニル、ジメチルアミノカルボニル、ジエチルアミノカルボニル、ジ- $n$ -プロピルアミノカルボニル、ジ- $iso$ -プロピルアミノカルボニル、ジ- $n$ -ブチルアミノカルボニル、ジ- $n$ -ペンチルアミノカルボニル、ジ- $n$ -ヘキシルアミノカルボニル、ジ- $n$ -ヘプチルアミノカルボニル、ジ- $n$ -オクチルアミノカルボニル等のアルキルアミノカルボニ

ル基、フェノキシ、*o*-メチルフェノキシ、*m*-メチルフェノキシ、*p*-メチルフェノキシ等の置換あるいは非置換のフェノキシ基、ニトロ基、アミノ基、*n*-オクチルアミノ、ジ-*n*-ブチルアミノ、メチルベンチルアミノ等のアルキルアミノ基、*sec*-ブチルカルボニルアミノ、シクロヘキシルカルボニルアミノ、エトキシエチルカルボニルアミノ等のアルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ、アリルカルボニルアミノ基、*n*-ヘキシルカルボキシ、エトキシエチルカルボキシ等のアルキルカルボキシ基、アリールカルボキシ基、ア\*10



【0015】得られたキノフタロンCの4位に置換基を導入するには、通常の親電子試薬で置換するか、一旦ハロゲン置換して通常の求核試薬で置換すればよい。

【0016】本発明のイエロー色の色素を用いてカラートナーを製造する方法としては、結着樹脂中に式(1)(化2)の化合物を好ましくは、0.1~10重量%を含有させることにより負荷電性カラートナーを得ることができる。

【0017】以下、本発明のカラートナーの構成成分として、特に重要なものは、前記した一般式(1)(化2)で表されるキノフタロン系の化合物である。これらの化合物は結着樹脂中に含有され、トナーに優れた負荷電性を与える。更に、一般式(1)(化2)の化合物は鮮明なイエロー色を呈し、イエロートナーの着色色素として単独あるいは配合等によりイエロー色となる。これらのイエロー系カラートナー用色素の添加量は、結着樹脂の荷電性あるいは補助的に添加される着色剤あるいは添加剤の荷電性、さらには結着樹脂との相溶性あるいは分散方法等により決定されるため、画一的に限定されるものではないが、総じて言えば結着樹脂に対して約0.1~10重量%の範囲で使用することが望ましい。

【0018】本発明のカラートナーに適用する結着樹脂としては、公知のものはすべて可能であるが、例えばポリエチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-ビニルナフタレン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-

\*リールカルボキシ基、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子が挙げられる。

【0013】本発明の一般式(1)(化2)で表される色素の製造法は常法により、例えば下記反応式(化3)で示される3-ヒドロキシ-2-メチル-4-シンコン酸類と無水フタル酸類とを反応させることによって得ることができる。

【0014】

【化3】

30

40

50

アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変成ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独あるいは混合して使用できる。

【0019】また、現像剤としてのキャリアー剤としては、例えば鉄、コバルト、ニッケルなどの磁性物質及びそれらの合金や混合物あるいは、これらの表面にコーティングを施したものである。

【0020】

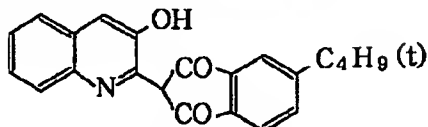
【実施例】以下、実施例にて本発明を更に詳細に説明する。例中の部は重量部を示し、用いた化合物は常法により製造した。尚、実施例1~51及び比較例1、2の耐光性は、フェードメーター(カーボンアーク灯)63℃

7

にて60時間照射後ブルースケールにて判定を行った。

【0021】実施例1

化合物(A) (化4)の製造法は次の通りである。スルホラン150部に5-tert-ブチルフタル酸無水物10.2部と3-ヒドロキシ-2-メチルキノリン-4\*



(A)

【0023】式(A) (化4)で示される化合物5部、トナー用樹脂〔スチレン-アクリル酸エステル共重合体；商品名 ハイマーTB-1000F (三洋化成製)〕95部をボールミルで混合粉碎後150℃に加熱し、熔融混和を行い冷却後ハンマーミルで粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎する。更に分級して1~20μを選択し、トナーとする。このトナー10部に対しキャリアー鉄粉(商品名 EFV250/400；日本鉄粉製)900部を均一に混合し現像剤とした。この現像剤を用いて乾式普通紙電写真複写機(商品名 NP-5000；キャノンK. K製)で複

写を行ったところカブリのない鮮明なイエロー色の画像※

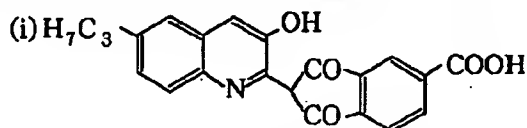
【0024】実施例2

下記式(B) (化5)の化合物の製造法は次の通りである。スルホラン285部にトリメリット酸無水物21.1部を加え、185℃に加熱し、3-ヒドロキシ-2-メチル-6-iso-プロピルキノリン-4-カルボン酸24.6部をさらに加えて、200℃で1時間反応させて目的物の前駆体である次式(B) (化5)の化合物

37.2部を得た。

【0025】

【化5】



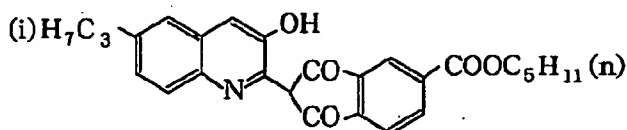
(B)

【0026】式(B) (化5)の化合物3部とKI 0.1部、炭酸カリウム1.5部をDMF 50部に加え、80℃に加熱し、さらにn-アミルトシレート5.4部を加え、150で3時間反応させて、次式(C)★

★(化6)の化合物4.2部を得た。

【0027】

【化6】



(C)

【0028】実施例1のトナー組成中のイエロー系カラー用色素を式(C) (化6)で示される化合物5部に代えて、それ以外は実施例1と同様にして現像剤を調製し、複写を行ったところ、カブリのない鮮明なイエロー色の画像が得られた。また、その複写物の耐光性も7級と良好であった。

【0029】実施例3~51

実施例1のトナー組成中のイエロー系カラー用

色素を第1表(表1~7)で示される化合物5部に代えて、それ以外は実施例1と同様にして現像剤を調製し、複写を行ったところ、カブリのない鮮明なイエロー色の画像が得られた。また、第1表(表1~7)に示す様に、その複写物の耐光性も7級と良好であった。

【0030】

【表1】

第1表

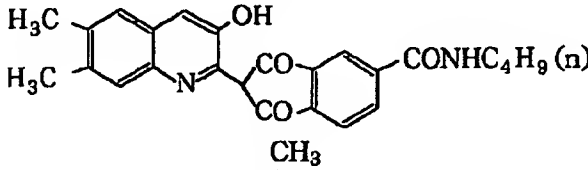
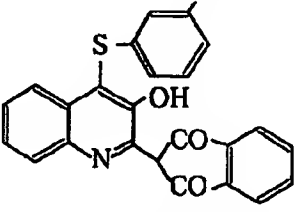
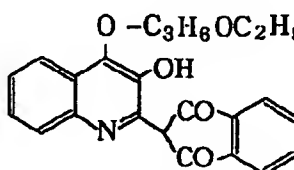
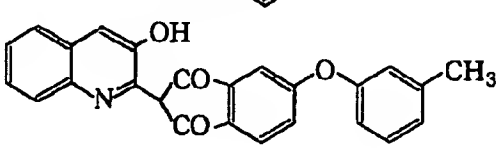
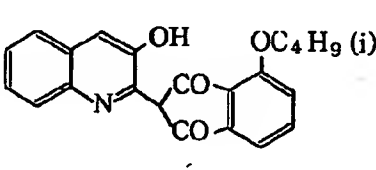
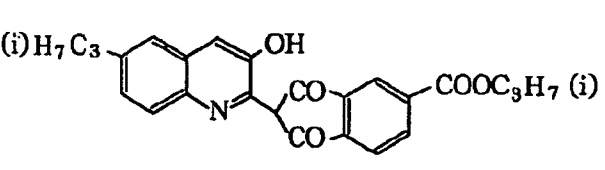
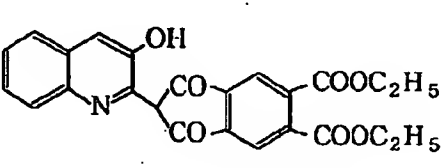
実施例	構造式	耐光性 (級)
3		7
4		7
5		7
6		7
7		7
8		7
9		7

[0031]

[表2]



第1表 (続き)

実施例	構造式	耐光性 (級)
10		7
11		7
12		7
13		7
14		7
15		7
16		7

[0032]

40 [表3]

第1表(続き)

実施例	構造式	耐光性 (級)
17		7
18		7
19		7
20		7
21		7
22		7
23		7

[0033]

40 [表4]

第1表(続き)

実施例	構造式	耐光性 (級)
24		7
25		7
26		7
27		7
28		7
29		7
30		7

[0034]

[表5]

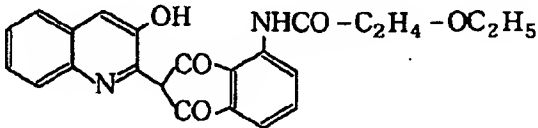
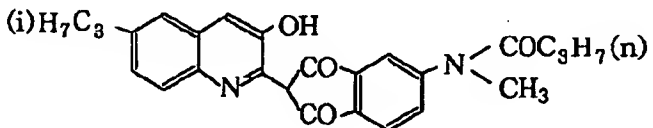
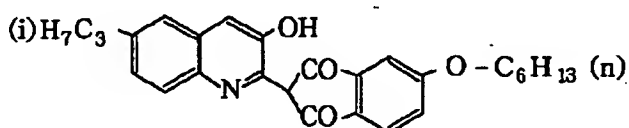
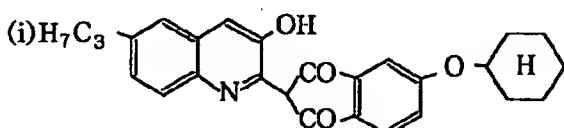
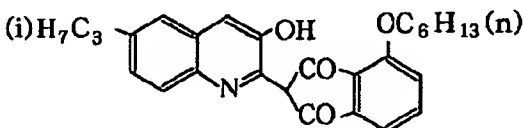
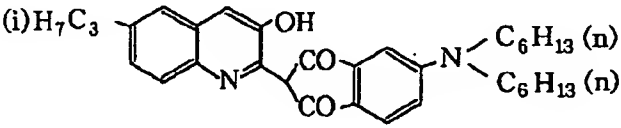
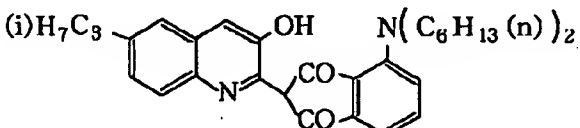
第1表(続き)

実施例	構造式	耐光性 (級)
31	(i)	7
32		7
33	(i)	7
34	(i)	7
35		7
36	(i)	7
37	(i)	7

[0035]

[表6]

第 1 表 (続き)

実施例	構 造 式	耐光性 (級)
38		7
39		7
40		7
41		7
42		7
43		7
44		7

第1表(続き)

実施例	構造式	耐光性 (級)
45		7
46		7
47		7
48		7
49		7
50		7
51		7

【0037】比較例1

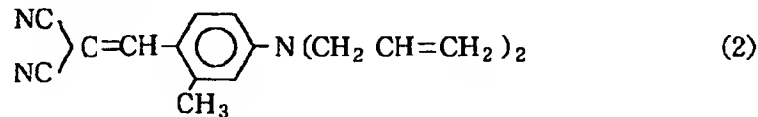
40\* 【0038】

実施例1のトナー組成中のイエロー系カラートナー用

【化7】

色素を下記式(2) (化7)の化合物

\*



【0039】5. 0部に代えて、それ以外は実施例1と同様にして実施したところ、レモンイエローの黄色が得られたが、その耐光性は不良で3級であった。

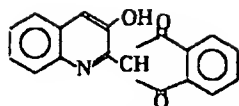
【0040】比較例2

実施例1のトナー組成中のイエロー系カラートナー用色素を下記式(3) (化8)の化合物

【0041】

50 【化8】

23



(3)

【0042】5. 0 部に代えて、それ以外は実施例1と同様にして実施したところ、赤味の黄色が得られたが、トナー樹脂との相溶性が劣り、カブリの現象が起こり、その耐光性も不良で4～5級であった。

24

【0043】

【発明の効果】従来のトナーは、複写物の耐光性不良、カブリ現象の発生、熔融混和性の不良等の問題を有していたが、本発明のトナー組成物は、優れた熔融混和性を有し、繰り返し現象による連続複写で得られる画像濃度が、安定したイエロー色で、耐光堅牢度が良好で、実用上極めて価値のあるものである。